

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-149235

⑫ Int. Cl. 5
 C 08 G 77/20
 C 07 F 7/08
 C 08 G 77/24
 77/38
 77/385
 G 02 C 7/04

識別記号 NUG Y NUH NUF
 庁内整理番号 6939-4J
 8018-4H
 6939-4J
 6939-4J
 6939-4J
 8807-2K

⑬ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 酸素透過性高分子材料の製造方法

⑮ 特願 平2-274855

⑯ 出願 平2(1990)10月12日

⑰ 発明者 伊藤 徹男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 安田 健二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 栗田 修 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑯ 代理人 弁理士 有賀 三幸 外2名

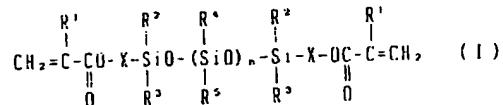
明細書

1. 発明の名称

酸素透過性高分子材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 次の一般式 (1)



[式中、R¹は水素原子、メチル基、フッ素原子
またはフルオロメチル基を示し、R²およびR³は
炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁴およびR⁵
はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～8の
アルキル基、フェニル基、ビニル基または
水素原子を示し、2個のXは同一でも異なっ
ていてもよく、それぞれ炭素数1～3の2価の
炭化水素基を示し、nは0～200の整数を示す。]

ここでn個の基-SiO-は、各々同一でも異なっ
ていてもよい。]

で表わされる(フルオロ)シロキサンルジ(メタ)アクリレートの一種または二種以上を重合または共重合することを特徴とする酸素透過性高分子材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸素透過性高分子材料の製造方法、特にコンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼科材料として極めて有用な酸素透過性高分子材料の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、コンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼科材料として、各種のプラスチック材料、例えばポリメチルメタクリレートが使用されている。しかし、従来の眼科材料は酸素透過性が低く、また、涙液や眼内液中の汚れ成分が吸着あるいは固着しやすいため、例えばコンタクトレンズとした場合には長時間装用ができないという問題を有するものであった。

このような状況において、コンタクトレンズと

特開平 4-149235 (2)

して長時間使用を可能とした、ポリ (N-ビニル-2-ピロリドン) を主成分とする高含水性の軟質コンタクトレンズが開発されたが、これも高含水性のために機械強度が小さく、また、含水による汚染のためコンタクトレンズとして使用するためには煮沸消毒を行う必要があるなど、取扱いが極めて繁雑であるという問題を有していた。

また、近年、かかる欠点を克服する眼科材料として、シロキサニルモノ (メタ) アクリレートとフルオロ (メタ) アクリレートとを共重合させた高分子材料が提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の高分子材料は、シロキサニルモノ (メタ) アクリレートとフルオロ (メタ) アクリレートとの共重合比率により、その性質が大きく異なり、シロキサニルモノ (メタ) アクリレートの共重合比率を大きくすると酸素透過性は向上するものの、汚れ成分の吸着あるいは固着が著しくなり、また、脆くて柔らかすぎるとなり、逆にフルオロ (メタ) アクリレートの共

それぞれ炭素数 1 ~ 3 の 2 倍の炭化水素基を示し、 n は 0 ~ 200 、好みしくは 0 ~ 50 の整数を示す。

ここで n 個の基-SiO- は各々同一でも異なっていてもよい。]

で表わされる (フルオロ) シロキサニルジ (メタ) アクリレート (以下「単量体 (A) 」と称する) の一種または二種以上を重合または共重合することを特徴とする酸素透過性高分子材料の製造方法を提供するものである。

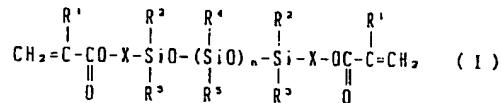
本発明において用いられる単量体 (A) を示す一般式 (I) 中、 R^2 および R^3 で示される炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えばメチル基、エテル基、 n -ブロビル基、 i -ブロビル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、*tert*-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ヘキシル基、2-メチルブチル基、ヘブチル基、オクチル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。また、 R^4 および R^5 で示される炭素数 1 ~ 8 のアルキル基と

重合比率を大きくすると汚れ成分は吸着あるいは固着しにくくなるが、酸素透過率が低下するという問題があった。

従って、本発明の目的は、上記問題点を解決し、酸素透過性が高くて、液体や眼内液中の汚れ成分が吸着あるいは固着して汚れることがなく、かつ加工性にも優れたコンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼科材料として好適に使用される酸素透過性高分子材料の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

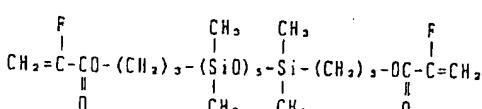
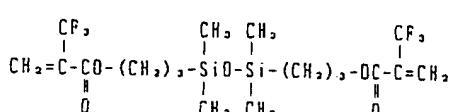
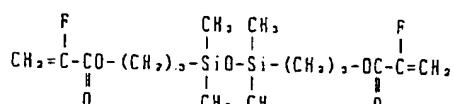
本発明は、次の一般式 (I)



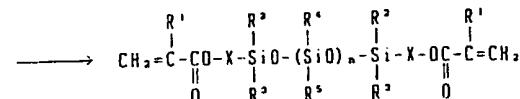
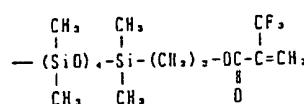
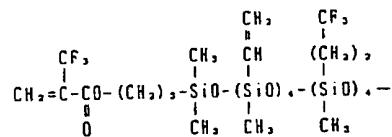
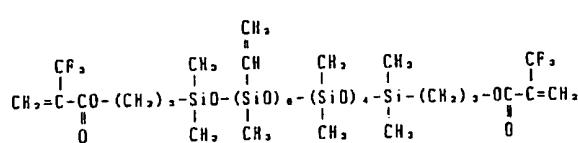
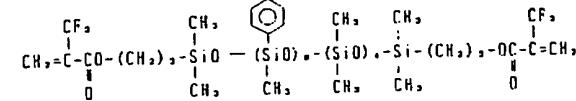
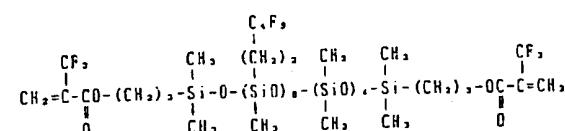
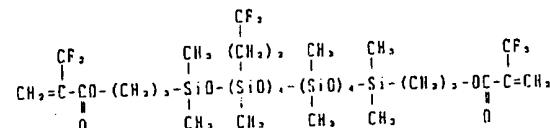
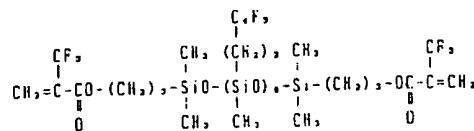
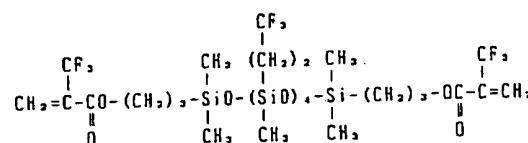
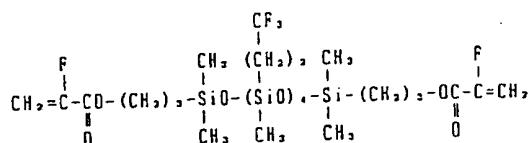
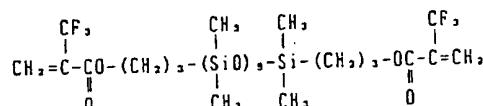
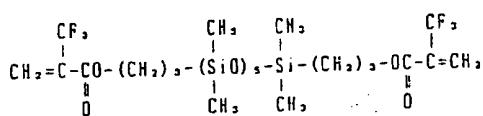
〔式中、 R^1 は水素原子、メチル基、フッ素原子またはフルオロメチル基を示し、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示し、 R^4 および R^5 はフッ素原子で置換されてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フェニル基、ビニル基または水素原子を示し、2 個の X は同一でも異なっていてもよく、

しては前述と同様なものが挙げられ、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロブロビル基、ベンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロベンチル基、ノナフルオロヘキシル基などが挙げられる。これらのうち、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフルオロアルキル基が特に好ましい。

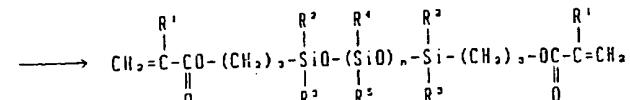
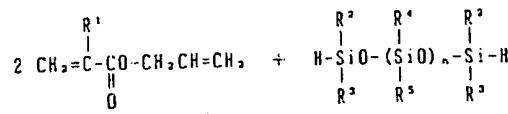
また、本発明における単量体 (A) の具体例としては、以下のものを挙げることができる。



特開平4-149235 (3)



または、

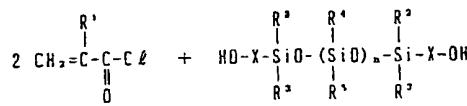


[式中、R'、R³、R⁴、R²およびXは前記と同じ意味を有する]

上記単量体(A)は、単独で、あるいは2種以上を組合せて重合または共重合させることができる。

また、本発明においては、単量体(A)とともに(フルオロ)シロキサンモノ(メタ)アクリレートおよび/またはフルオロ(メタ)アクリレート(以下、これらを「単量体(B)」と称する)を

これらの単量体(A)は、例えば次の反応式に従って製造される。



特開平4-149235 (4)

共重合させれば、さらに酸素透過性が向上し、また汚れ成分の吸着あるいは固着しにくさが向上した材料を製造することができる。

ここで用いられる单量体(B)としては、例えば次のものが挙げられる。

ベンタメチルジシロキサニルメチルメタクリレート、ベンタメチルジシロキサニルメチルアクリレート、ベンタメチルジシロキサニルプロビルメタクリレート、ベンタメチルジシロキサニルプロビルアクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルアクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルアクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルアクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセロールメタクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセロールアクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセロールメタクリレート、トリス(トリメ

チルシロキシ)シリルプロビルグリセロールアクリレート、モノ(メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル)ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセロールメタクリレート、モノ(メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル)ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルグリセロールアクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキサニルプロビルグリセロールメタクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキサニルプロビルグリセロールアクリレートなどのシロキサニルモノ(メタ)アクリレート；(3,3,3-トリフルオロプロビルジメチルシロキシ)ビス(トリメチルシロキシ)シリルメチルメタクリレート、(3,3,3-トリフルオロプロビルジメチルシロキシ)ビス(トリメチルシロキシ)シリルメチルメタクリレート、(3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロベンチルジメチルシロキシ)(メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル)トリメチルシロキシシリルメタクリレートなどのフルオロシロキサニルモノ(メタ)アクリレート；2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -トリフルオロメチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロビルアクリレート、2,2,3,3-ベンタフルオロプロビルメタクリレート、2,2,3,3-ベンタフルオロプロビルアクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロビルメタクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロビルアクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、2,2,3,

メチルシロキシ)(メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル)トリメチルシロキシシリルプロビルアクリレート、(3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロベンチルジメチルシロキシ)(ベンタメチルジシロキサニルオキシ)トリメチルシロキシシリルメタクリレートなどのフルオロシロキサニルモノ(メタ)アクリレート；2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -トリフルオロメチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロビルアクリレート、2,2,3,3-ベンタフルオロプロビルメタクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロビルメタクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロビルアクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、2,2,3,

3,4,4,4,5,5-オクタフルオロベンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-メチルプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-メチルプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-メチルプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,1-ジメチルプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,1-ジメチルプロビルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,1-ジメチルベンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,1-ジメチルベンチルアクリレートなどのフルオロ(メタ)ア

クリレート。

これらの単量体(B)のうち、本発明において特に好適に使用されるものは、ペントメチルジシロキサンルメチルメタクリレート、ペントメチルジシロキサンルプロビルメタクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレートなどのシロキサンルモノ(メタ)アクリレート；(3,3,3-トルフルオロプロビルジメチルシロキシ)ビス(トリメチルシロキシ)シリルメチルメタクリレート、(3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロベンチルジメチルシロキシ)(メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ)トリメチルシロキシシリルプロビルメタクリレート、(3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロベンチルジメチルシロキシ)(ペントメチルジシロキサンルオキシ)トリメチルシロキシシリルメタクリレートなどのフルオロシロキサンルモノ(メタ)アクリレート；2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -フルオロ

アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル- α -トリフルオロメチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロビルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペントフルオロプロビルメタクリレート、2,2,2,2',2'-ヘキサフルオロイソプロビルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-メチルプロビルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,1-ジメチルプロビルメタクリレートなどのフルオロ(メタ)アクリレートである。

これらの単量体(B)は、単独で、あるいは二種以上を組合わせて、単量体(A)と共に重合させることができる。

ここで単量体(A)および単量体(B)の使用割合

は、通常、単量体(A)が10～100重量%、単量体(B)が0～90重量%であり、好ましくは単量体(A)が20～90重量%、単量体(B)が10～80重量%である。

さらに、本発明の製造方法においては、上述した単量体(A)および単量体(B)以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内において、他の単量体を共重合することができる。

このような他の単量体としては、例えば単量体(A)以外のエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ブロビレングリコールジメタクリレート、ブロビレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタ

クリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多官能性単量体に代表される架橋性単量体、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロビルメタクリレート、イソプロビルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、ターシャリブチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレートなどに代表されるアルキルモノ(メタ)アクリレート、およびN-ビニル-2-ビロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどに代表される親水性単量体を挙げることができる。

上記架橋性単量体は、本発明における単量体(A)が2官能性単量体であることから、特に必須となるものではないが、得られる材料の硬度を増し、

特開平4-149235 (6)

切削性、研磨性などの加工性を向上させる場合に使用するものであり、その共重合比率は、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。共重合比率が30重量%を超えると、得られる材料が脆くなったり、酸素透過性が低くなったりすることがある。

上記アルキルモノ(メタ)アクリレートは、得られる材料の強度、加工性などを改良する場合に使用するものであり、その共重合比率は、得られる材料の酸素透過性を損なわるために通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下である。

また、上記親水性単量体は、得られる材料の表面に親水性を付与する場合に使用するが、親水性単量体の共重合比率を高くすると得られる材料の酸素透過性を損なうので、その共重合比率は、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。

本発明における重合または共重合は、通常のラジカル重合反応により行うことができ、例えばベンゾイルバーオキサイド、アゾビスイソブチロニ

ではない。

なお、以下の実施例および比較例における加工性の評価基準および各種試験の試験方法は以下のとおりである。

①加工性の評価基準

切削性

A : 切削面に光沢がある

B : 切削面の光沢はあるが、やや不透明となる

C : 切削面が荒れて白くなる

研磨性

A : 研磨面は光沢良好

B : 研磨むらが生じる

C : 研磨面が荒れて白くなる

②酸素透過係数の試験方法

得られたコンタクトレンズを用い、理化精機工業研究所式フィルム酸素透過計を使用し、35℃ 0.9%生理食塩中で測定した。

③可視光線透過率の試験方法

得られた円盤を用い、日立製作所製ダブ

トリルなどの熱重合開始剤の存在下で段階的に昇温させ重合する方法、あるいはベンジン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどの光重合開始剤の存在下に紫外線を照射して重合する方法により行うことができる。ここで光重合開始剤または熱重合開始剤は、単量体混合物100重量部当り、通常0.01~5重量部用いられる。

また、本発明により得られる材料は、コンタクトレンズ、眼内レンズなど、涙液や眼内液とのなじみが必要な用途に用いる場合には、材料をコンタクトレンズ、眼内レンズの形状に加工した後、さらにアルカリ処理、酸素や空素などによるプラズマ処理、親水性基を含む化合物によるプラズマ重合、または無機酸化物の蒸着、スパッタリングもしくはイオンプレーティングによる表面処理を行うことによって、表面に親水性を付与することができる。

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるもの

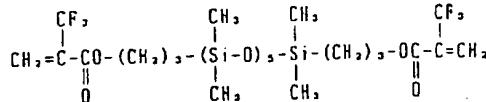
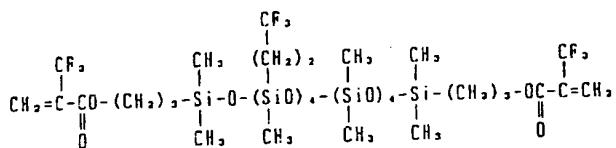
ルビーム分光光度計200-20型で500~600nmにおける透過率を測定した。

④汚れ性の試験方法

得られた円盤を用い、汚れ液中に30日間浸漬したのち、コンタクトレンズ用クリーナー(㈱リッキーコンタクトレンズ社製オールウェイクリーナー)で洗浄し、表面に付着する汚れを除去し、浸漬前の可視光線透過率を100としたときの可視光線透過率の変化率で表わした。なお、汚れ液は、卵白アルブミン0.1重量部、卵白リゾチーム0.1重量部、牛胃粘膜ムチン0.1重量部、卵黄レシテン0.1重量部および精製水100重量部からなる混合液を用い、2~3日ごとに鮮やかな汚れ液と交換した。

実施例1

下記式:



で表わされるシロキサンルジメタクリレート 4.5 重量部、2.2.2-トリフルオロエチルメタクリレート 4.5 重量部、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート 1.0 重量部および重合開始剤としてベンゾインメチルエーテル 0.1 重量部を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合容器中に注入し、窒素雰囲気下、室温にて紫外線を 16 時間照射して共重合させた。

共重合後、得られた塊状共重合体を切削し、研磨してコンタクトレンズおよび厚さ 0.2mm、直径 1.5mm の円盤を形成することにより加工性を評価し、次いで各種試験を行った。結果を表-1 に示した。

実施例 2

下記式：

コールジメタクリレート 5 重量部および重合開始剤としてベンゾインメチルエーテル 0.1 重量部を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合容器中に注入し、窒素雰囲気下、室温にて紫外線を 16 時間照射して共重合させた。

共重合後、得られた塊状共重合体を切削し、研磨してコンタクトレンズおよび厚さ 0.2mm、直径 1.5mm の円盤を形成することにより加工性を評価し、次いで各種試験を行った。結果を表-1 に示した。

で表わされるシロキサンルジメタクリレート 6.0 重量部、2.2.3.3-テトラフルオロプロピルメタクリレート 3.5 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 5 重量部および重合開始剤としてベンゾインメチルエーテル 0.1 重量部を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合容器中に注入し、窒素雰囲気下、室温にて紫外線を 16 時間照射して共重合させた。

共重合後、得られた塊状共重合体を切削し、研磨してコンタクトレンズおよび厚さ 0.2mm、直径 1.5mm の円盤を形成することにより加工性を評価し、次いで各種試験を行った。結果を表-1 に示した。

比較例 1

トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート 4.5 重量部、2.2.2-トリフルオロエチルメタクリレート 5.0 重量部、エチレングリ

実施例 1		9.6	8.8	7.6	B	B
実施例 2		14.0	9.1	9.3	A	A
実施例 1		15.5	9.3	9.5	A	A
機 械 透 過 率	($10^{-11} \text{cc} / \text{cd} \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$)				切削性 (%)	研磨性 (%)
可視光 緩透率	(%)				加 工 性	加 工 性

以下余白

特開平4-149235 (8)

〔発明の効果〕

本発明により製造される酸素透過性高分子材料は、酸素透過性が極めて高く、また涙液や眼内液中の汚れ成分や様々な使用環境に起因する汚れなどを吸着あるいは固着しにくいという優れた特徴を有し、かつ、切削性、研磨性などの加工性も良好である。従って、本発明により製造される酸素透過性高分子材料は、コンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼科材料として好適に使用される。

以上

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 有賀 三幸

弁理士 高野 登志雄

弁理士 中嶋 俊夫